

PATENT  
Docket No. 299002052000  
Client Ref. F5-0036867/00R00651/US/END

CERTIFICATE OF MAILING BY "FIRST CLASS MAIL"

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on May 7, 2001.

Valerie Cohen  
Valerie Cohen

#5  
RECEIVED  
MAY 16 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In the application of:

Masaya ISHIDA ✓

Serial No.: 09/780,295 ✓

Filing Date: February 9, 2001 ✓

For: SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING  
DEVICE AND METHOD FOR  
PRODUCING THE SAME ✓

Examiner: To Be Assigned ✓

Group Art Unit: 2881 ✓

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

The attached filing papers claim priority under 35 U.S.C. § 119 on the basis of Japanese Patent Application Nos. 2000-032844 (filed February 10, 2000) and 2001-028914 (filed February 5, 2001), a certified copy of said Japanese patent application was submitted at time of filing on February 9, 2001, thereby perfecting the priority claim.

In the unlikely event that the transmittal letter is separated from this document and the Patent Office determines that an extension and/or other relief is required, applicant petitions for

any required relief including extensions of time and authorizes the Assistant Commissioner to charge the cost of such petitions and/or other fees due in connection with the filing of this document to **Deposit Account No. 03-1952** referencing 299002051800. However, the Assistant Commissioner is not authorized to charge the cost of the issue fee to the Deposit Account.

Dated: May 7, 2001

Respectfully submitted,

By: Thomas E. Ciotti  
Thomas E. Ciotti  
Registration No. 21,013

Morrison & Foerster LLP  
755 Page Mill Road  
Palo Alto, California 94304-1018  
Telephone: (650) 813-5702  
Facsimile: (650) 494-0792



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-032844

出 願 人

Applicant (s):

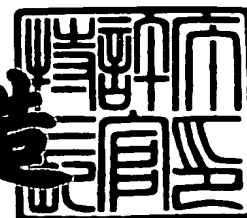
シャープ株式会社

RECEIVED  
MAY 16 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

2001年 2月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3008364

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J03866

【提出日】 平成12年 2月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 石田 真也

【特許出願人】

    【識別番号】 000005049

    【氏名又は名称】 シャープ株式会社

    【電話番号】 06-6621-1221

【代理人】

    【識別番号】 100102277

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 佐々木 晴康

    【電話番号】 06-6621-1221

    【連絡先】 電話 0 4 3 - 2 9 9 - 8 4 6 6 知的財産権本部 東京  
知的財産権部

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103296

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小池 隆彌

【選任した代理人】

    【識別番号】 100073667

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 木下 雅晴

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012313

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902286

【包括委任状番号】 9703283

【包括委任状番号】 9703284

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 p 型層が  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) 井戸層 /  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s < 1$ ,  $0 \leq t < 1$ ) 障壁層多層構造活性層と p 型電極とに挟まれた窒化物系化合物半導体発光素子において、p 型層の水素濃度が  $1 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$  以下であり、かつ、井戸単層あるいは、井戸層及び障壁層のそれぞれの膜厚が 15 nm 以下であることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 の半導体発光素子において、p 型層の Mg 濃度が、 $4 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$  以上  $1 \times 10^{21} \text{atoms/cm}^3$  以下であることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項 3】 請求項 2 の半導体発光素子において、p 型電極の少なくとも一部に Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta のいずれかの金属又は Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta のいずれかの組み合わせからなる金属合金を含むことを特徴とする半導体発光素子。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかの半導体発光素子において、n 型層の水素濃度が  $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$  以下であることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかの窒化物系化合物半導体発光素子において、前記 p 型電極と前記活性層の間に Al を含んだ層を有することを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子。

或いは、

【請求項 6】 請求項 5 の窒化物系化合物半導体発光素子において、前記 Al を含んだ層の層厚が 5 nm 以上であることを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子。

【請求項 7】 請求項 1 の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法において、前記 p 型層を成長させる際に、水素を含まない雰囲気で成長を行うことを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法において、発光素子構造成長後、成長温度から温度を降下させる際に、水素を含まない雰囲気温度を降下させることを特徴とする窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒素を主成分とする III-V 族化合物半導体発光素子構造および発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、GaN 系化合物半導体によって高輝度の青色発光ダイオードが商品化され、また青色レーザダイオードも開発が盛んに行われており、III-V 族窒化物系半導体は発光デバイス材料として大きく期待されている。従来より窒化物半導体はハイドライド気相成長法（以下、HVPE 法）や有機金属気相成長法（以下、MOCVD 法）や、分子線エピタキシー法（以下、MBE 法）等により成長されている。

【0003】

III-V 族窒化物系化合物半導体の場合、バルク結晶の作製が非常に困難なため、III-V 族窒化物系化合物半導体の素子を成長するための III-V 族窒化物系化合物半導体基板を得ることが非常に困難である。そのため、通常はサファイア基板を用いるが GaN とサファイア基板の格子不整合が大きく、成長した GaN 膜は  $10^9 \sim 10^{10} / \text{cm}^2$  位の欠陥が存在しており、この欠陥が素子の光出力、寿命に影響する。そこで、GaN の選択成長を用いて欠陥を減少させた厚膜 GaN の疑似 GaN 基板を用いて素子が作製され、レーザの室温連続発振がなされている。

【0004】

化合物半導体の発光素子において、欠陥と並んで問題になるのが素子の中に含まれる残留不純物である。砒素系、磷系化合物半導体では素子に含まれる酸素、

炭素が素子の特性、寿命に大きく影響する為、前記残留不純物を減少させる様々な取り組みが行われてきた。

#### 【 0 0 0 5 】

一方、III-V族窒化物系化合物において、問題となった残留不純物は水素である。窒化物系化合物半導体の素子構造を上記記述方法で成長する場合、原料に有機金属、アンモニア、キャリアガスに水素、塩化水素等の水素及び水素化合物を用いる。このため、窒化物系化合物半導成長膜中には残留の水素が存在する。特に、窒化物系化合物半導体の発光素子では必須であるp型層を成長させる場合、p型層のドーパントであるMg、Zn等は水素と結合しやすく、たとえば、MOCVD法の場合、Appl.Phys.Lett., Vol.72(1998)1748ではMg濃度が $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ の場合、水素濃度が $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 存在し、Mgの濃度の上昇とともに残留水素の濃度も増加する。また、水素はMg、Zn等のp型ドーパントと結合した場合は、ドーパントの活性化を妨げp型層が高抵抗化する。

#### 【 0 0 0 6 】

水素でp型層が高抵抗化することを解決する手段として、特許番号第2540791号公報では、p型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体を成長後、水素を含まない雰囲気中の400℃以上でアニーリングすることによりp型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体から水素を出すことにより、低抵抗のp型III-V族窒化物系半導体を得ている。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、p型層中の水素がp型不純物の活性化を妨げるのみならず、量子井戸構造活性層を有する発光素子の寿命の低下を招くことを見出した。多重量子井戸構造活性層を有する発光素子を作製する場合において、水素を含まない雰囲気中でのアニールだけではp型膜中の水素が十分抜けず残留した水素が、通電中に徐々に拡散し、活性層を劣化させる為である。

#### 【 0 0 0 8 】

また、Inを含んだ活性層の場合は水素の拡散と共にMg、Inも拡散を起こ



すことを見出し、特に活性層が薄膜である量子井戸構造の場合はMgの拡散と共に、Inが拡散による活性層の劣化が著しいことが判明した。

【0009】

また、n型層においても、膜中の残留水素濃度大きい場合は、n型層の抵抗が上昇し、発光素子特性に悪影響を及ぼす問題があった。

【0010】

本願発明は上述の問題点、特に発光素子における寿命低下に見られる信頼性低下の問題を解消することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明のIII-V族窒化物系半導体の構造は、InGaAlN多層活性層上のp型層のp型不純物濃度が $4 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{atoms/cm}^3$ 以下の範囲で水素濃度が $1 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以下にすることにより上記課題が解決され、かつ活性層下のn型層の水素濃度を $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以下に、p型電極材料がPd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの水素貯蔵金属を含む層構造および水素貯蔵金属を含む金属間化合物を用いること、p形コンタクト層と活性層の間にAlを含む層が挿入されていることで、劣化が無く、長寿命の発光素子が得られることを特徴とするものである。

【0012】

一例として、MOCVD成長で、成長温度700℃以上のp型膜成長時に水素ではなく窒素、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスをキャリアガスと有機金属のバブリングガスとして用いる。さらにp型成長後は、成長温度から温度を400℃以下に降下させる際、窒素、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスをキャリアガスを用いる為、p型膜に取り込まれる水素の量を減少させることができる。

【0013】

また、p型電極に水素貯蔵金属を含む層構造および水素貯蔵金属を含む金属間化合物を用いることにより、電極に水素が吸着することによりp型層の水素濃度

がさらに減少し通電試験中の活性層への水素の拡散を抑制することができる。また、p型コンタクト層と活性層の間にAlを含む層が挿入することより、p型コンタクト層からの水素の拡散を抑制することができる。さらにn型層の水素濃度を $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下にすることによりn型層における残留水素による抵抗の上昇を抑えることが可能になり、劣化が無く、長寿命の発光素子が得られることを特徴とするものである。

## 【0014】

また、本発明の窒化物系化合物半導体発光素子では、前記活性層に接して前記p型電極側に、Alを含んだ層を有することを特徴とする。また、前記Alを含んだ層の層厚が5nm以上であることを特徴とする。

## 【0015】

また、本発明の窒化物系化合物半導体発光素子の製造方法では、前記p型層を成長させる際に、水素を含まない雰囲気中で成長を行うことを特徴とする。さらに、発光素子構造成長後、成長温度から温度を降下させる際に、水素を含まない雰囲気中で温度を降下させることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

これより、本発明を実施した形態を具体的に挙げながら詳細に説明する。

## (実施の形態1)

図1は実施例1のLED素子の断面図である。サファイア(0001面)基板10上に常圧MOCVD法でAlNからなるバッファ層11を550℃で成長し、基板温度1100℃でGa<sub>N</sub>:Siからなるn型コンタクト層12を5μm成長させた。尚、この成長でのV/IIIは2000である。ここまでの工程におけるキャリアガスと有機金属原料のバブリングガスは水素である。

## 【0017】

次に、基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における残留酸素分圧が0.7 Torrで、In<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N:Si 2nm/GaN:Si 4nm 5周期の多重量子井戸活性層13を成長させ、同温度でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgからなる蒸発防止層14を20nm

成長させた。その後、基板温度を  $1050^{\circ}\text{C}$  に上昇させ、 $\text{GaN:Mg}$  からなる p 型コンタクト層 15 を  $0.3\mu\text{m}$  成長させた。以上のような発光素子構造を基板上に成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。ここで、発光素子構造とは、発光素子に必要な半導体層を積層した構造をいうものであり、少なくとも活性層とコンタクト層を有する積層構造をいう。

## 【0018】

また、本実施例では、キャリアガスを窒素に切換えており水素を含まない雰囲気中で p 型層を形成している。

## 【0019】

得られた発光素子構造を成長させたウェハを 2 分割し、一方を SIMS 測定で Mg と水素濃度評価した。評価した結果を図 2 に示す。p 型層の Mg 濃度は  $7 \times 10^{19}\text{atoms/cm}^3$  で水素濃度は  $2 \times 10^{18}\text{atoms/cm}^3$  であり、n 型層の水素濃度は  $1 \times 10^{17}\text{atoms/cm}^3$  の検出限界以下であることが判明した。

## 【0020】

本実施例では、反応炉内のガス中における残留酸素分圧が  $0.7\text{Torr}$  であるが、反応炉内の残留酸素分圧が、常圧 MOCVD 成長で、Mg 濃度は  $7 \times 10^{19}\text{atoms/cm}^3$  の場合、 $0.7\text{Torr}$  以下であれば、p 型層の水素濃度は  $4 \times 10^{18}\text{atoms/cm}^3$  以下であることが判明した。

## 【0021】

もう一方のウェハで発光素子を作製する。n 型コンタクト層 12 が露出するまでエッチングを行い、n 型コンタクト GaN 層 12 の表面には N 型電極 16 として  $\text{Mo/Au}$  を、p 型コンタクト GaN 層 15 の表面には P 型電極 17 として  $\text{Ni/Au}$  を形成する。

## 【0022】

得られた LED ランプの輝度を測定したところ駆動電流  $20\text{mA}$  で発光波長  $470\text{nm}$ 、輝度  $3\text{cd}$  で、動作電圧は  $3.3\text{V}$  であった。

## 【0023】

この素子を室温、駆動電流  $20\text{mA}$  で  $1000$  時間通電試験を行った結果、 $1000$  時間後も発光波長、輝度、動作電圧に変化は無かった。

## 【 0 0 2 4 】

比較例 1 として、成長方法は上記と同じで活性層 1 3 を  $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$  2 0 nm の単層にした LED を作製した。SIMS 測定を行った結果、p 型層の Mg 濃度は  $7 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$  で水素濃度は  $2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$  であり、図 2 と同じ SIMS プロファイルが得られた。この LED ランプの輝度を測定した結果、駆動電流 2 0 mA で発光波長 4 7 0 nm、輝度 1. 5 cd で、動作電圧は 3. 3 V であった。

## 【 0 0 2 5 】

比較例 2 として、多重量子井戸活性層 1 3 までは上記成長方法と同じで、活性層 1 3 成長後、キャリアガスおよび有機金属原料のバブリングガスを水素に切り替え、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$  からなる蒸発防止層 1 4 を 2 0 nm、p 型コンタクト層 1 5 を 0. 3  $\mu\text{m}$  成長させ、発光素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行う従来方法でウエハを作製した。この発光素子は、熱アニールなしでは、p 型層が高抵抗のため、窒素雰囲気中 8 0 0  $^{\circ}\text{C}$  2 0 分間熱アニールした後、LED ランプを作製した。熱アニール後、SIMS 測定を行った結果、p 型層の Mg 濃度は  $7 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$  で水素濃度は  $6 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$  であることが判明した。この LED ランプの輝度を測定した結果、駆動電流 2 0 mA で発光波長 4 7 0 nm、輝度 2. 6 cd で、動作電圧は 3. 7 V であった。

## 【 0 0 2 6 】

また比較例 3 として成長方法は比較例 2 と同様で活性層 1 3 を  $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$  2 0 nm の単層にしたウエハを作製し、比較例 2 と同様に熱アニール後 LED ランプを作製した。熱アニール後 SIMS 測定を行った結果、p 型層の Mg 濃度は  $7 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$  で水素濃度は  $6 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$  で比較例 3 と同様であった。この LED ランプの輝度を測定した結果、駆動電流 2 0 mA で発光波長 4 7 0 nm、輝度 1. 2 cd で、動作電圧は 3. 7 V であった。

## 【 0 0 2 7 】

図 3 に本実施例および比較例 1 ～ 3 の LED のエージング結果を示す。本実施例の LED ランプでは高輝度で通電後も輝度を低下させることないが、比較例 1

、3のLEDランプではエージング前から低輝度であった。また、比較例2のLEDランプは、当初高輝度であるが、1000時間通電後の輝度が著しく低下することが判明した。本実施例および比較例1～3のエージング投入前、1000時間エージング後の活性層周辺のSIMSプロファイルを図4に示す。1000時間エージング後、比較例2の活性層の井戸層のInが障壁層へ拡散している事が判明した。上記素子の結果から、残留水素は特に多層構造の活性層を有する素子に影響が大きい事が判明した。

## 【0028】

図5に残留水素濃度に対する1000時間後の素子の輝度を、エージング投入初期の輝度を100とした時の割り合いを示す。n型電極16はMo/Auのみで、p型電極17にはPd/AuとNi/Auの2種類を作製し比較した。p型電極がPd/Auの場合は、残留水素濃度が $1 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以下で劣化せず、p型電極がNi/Auの場合は残留水素濃度が $4 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下で劣化していないことがわかる。

## 【0029】

また、反応炉内のガス中における残留酸素分圧が10 Torrである場合において、サファイア(0001面)基板10上に、AlNバッファ層11、GaN:Siからなるn型コンタクト層12を成長させ、その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における残留酸素分圧が0.7 TorrでLEDの素子構造構造を作製し、SIMS測定を実施したところ、p型層のMg濃度は $7 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ で水素濃度は $2 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ であり、n型層の水素濃度は $3 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ であることが判明した。この素子の初期特性は駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.7cdで、動作電圧は4.1Vであり、1000時間通電試験後の特性は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.4cdで、動作電圧は4.5Vで輝度の低下と電圧の上昇がみられた。

## 【0030】

活性層、p型層の成長条件は上記条件で一定にして、n層の残留水素量を変化させた結果、n型層の水素に関して、 $1 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以上の場合、成長直

後の動作電圧の上昇が見られ、1000時間後の素子の動作電圧の上昇、輝度の低下が見られた。

#### 【0031】

なお、基板はサファイア(0001)C面に限るものではなく、A面、M面サファイア基板を用いてもよく、基板もSiC、Si、ZnO等を用いても同じ効果が得られる。またMOCVD法以外にMBE法を用いて結晶成長をおこなってもLEDの輝度劣化の度合いは図3に示す結果と同じになり、本発明は、結晶成長方法に依存するものではなく、発光素子構造における残留水素量が原因であることが判明した。

#### 【0032】

##### (実施の形態2)

図6は実施の形態2のGaN基板を用いたLED素子の断面図である。サファイア(0001面)基板上にハイドライドVPE法で300 $\mu$ m厚のSi-dope:GaN膜を成長させた後、研磨によりサファイア基板を除去したGaN(0001面)基板40上に常圧MOCVD法で、基板温度1100℃でGaN:Si層41を1 $\mu$ m成長させた。この工程までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスは水素である。

#### 【0033】

次に基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替えIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N:Si(2nm)の単一量子井戸構造活性層42を成長させ、1000℃でAl<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N:Mgからなる蒸発防止層43を20nm成長させた。その後、基板温度を1050℃に上昇させ、GaN:Mgからなるp型コンタクト層44を0.3 $\mu$ m成長させた。素子構造成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。この際の基板温度降下速度は、10℃/分で下降させた。この基板温度降下を行った際のキャリアガスは窒素であり、水素を含まない雰囲気である。

#### 【0034】

得られたウェハをSIMS測定を行った結果、p型層のMg濃度は $9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>で水素濃度は $3 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>であり、n型層の水素濃度は $1 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>である。

$0.17 \text{ atoms/cm}^3$ の検出限界以下であることが判明した。p型層のMg濃度が $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の場合、結晶成長後の基板温度降下速度が $25^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下において、p型層の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが判明した。

## 【0035】

つぎにLED作製のプロセスをおこなう。まず、GaN:Si基板40の裏面にn型電極45としてTi/Alを、p型コンタクトGaN層44の表面にはp型電極46としてAu/Pdを形成する。

## 【0036】

得られたLEDランプの輝度を測定したところ駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度3.3cdで、動作電圧は3.1Vであった。

## 【0037】

この素子を室温、駆動電流20mAで1000時間通電試験を行った結果、1000時間後も発光波長、輝度、動作電圧に変化は無かった。

## 【0038】

また、活性層の膜厚1nm～50nmまで変化させた素子も作製した。

## 【0039】

比較例1として、活性層42成長後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを水素に切り替え、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$ からなる蒸発防止層43を、p型コンタクト層44を0.3 $\mu\text{m}$ 成長させ、素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行う従来方法でウエハを作製した。なお活性層の膜厚は1nm～50nmまで変化させた。

## 【0040】

図7に活性層の膜厚に対する1000時間後の素子の輝度を、エージング投入初期の輝度を100とした時の割り合いを示す。比較例の素子の場合、活性層厚が15nm以下での素子劣化の度合いが大きい。この原因を調べる為、素子をSIMS分析した結果、水素とMgの拡散が大きいことが判明した。一方、実施例2の素子はIn、水素、Mgの拡散はほとんど無いことが判明した。また、実施例、比較例の素子とも活性層厚15nm以上での光出力の劣化が得られるが、これは活性層の膜厚増加に伴い、InGaN活性層の格子緩和により活性層の結晶

性が劣化する為である。また、図 7 には実施例 1 の比較例 2 試料の結果も同時に記載している。この素子の井戸層の厚みは 2 nm で、活性層の総膜厚は 34 nm である。劣化率は単層活性層の 2 nm に一致する。これは水素、Mg の拡散に加え、図 4 で示したように、In の拡散が大きい為である。

## 【 0 0 4 1 】

## (実施の形態 3)

図 8 は実施の形態 2 の LD 素子の断面図である。サファイア (0001 面) 基板 20 上に 76 Torr の減圧 MOCVD 法、基板温度 550℃ で GaN バッファ層 21、基板温度 1100℃ で GaN:Si からなる n 型コンタクト層 22 を 4 μm 成長させた。

## 【 0 0 4 2 】

その後、基板温度を 800℃ で  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N:Si}$  からなるクラック防止層 23 を 50 nm 成長させ、基板温度を再び 1100℃ として、Si ドープ  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  n 型クラッド層 24 を 0.5 μm、GaN:Si からなる n 型ガイド層 25 を 0.1 μm を成長させた。これまでのキャリアガスと有機金属のバブリングガスは水素である。

## 【 0 0 4 3 】

その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における残留  $\text{CO}_2$  分圧が 0.2 Torr で、成長温度を 760℃ にして  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N:Si}$  (4 nm) を成長後、 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N:Si}$  (2 nm) /  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N:Si}$  (4 nm) の 5 周期の多重量子井戸構造 26 を成長させ、同温度で  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$  からなる蒸発防止層 27 を 10 nm を成長させる。

## 【 0 0 4 4 】

次に、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素のままで、成長温度 1100℃ で GaN:Mg からなる p 型ガイド層 28 を 0.1 μm、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$  からなる p 型クラッド層 29 を 0.5 μm、GaN:Mg からなる p 型コンタクト層 30 を 0.3 μm 成長させた。素子構造成長後も、リアクタ内に水素ガスは導入せず基板温度の降下を行った。

## 【 0 0 4 5 】



得られた素子構造を成長させたウェハを2分割し、一方をSIMS測定でMgと水素濃度評価した。p型層のMg濃度はp型ガイド層28、p型クラッド層29、p型コンタクト層30とも $9 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ で水素濃度はp型ガイド層28、p型クラッド層29、p型コンタクト層30とも $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ であることが判明した。

## 【0046】

本実施例では、反応炉内のガス中における残留 $\text{CO}_2$ 分圧が0.2 Torrであるが、反応炉内の残留 $\text{CO}_2$ 分圧が、常圧MOCVD成長で、Mg濃度は $9 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ の場合、0.7 Torr以下であれば、p型層の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下であることが判明した。

## 【0047】

もう一方のウェハで素子を作製する。200  $\mu\text{m}$ 幅のストライプ状にGa<sub>0.95</sub>N<sub>0.05</sub>:Siからなるn型コンタクト層が露出するまでエッチングを行い、p型Ga<sub>0.95</sub>N<sub>0.05</sub>層の表面にはp型電極32としてAu/Pdを2  $\mu\text{m}$ 幅のストライプ状に、n型Ga<sub>0.95</sub>N<sub>0.05</sub>の表面にはn型電極31としてTi/Alを形成する。

## 【0048】

この素子は、室温CW発振した。しきい電流、電圧は25 mA、5.1 Vであった。比較の為にp型を水素キャリアを用いて成長させ、成長後、800℃の窒素雰囲気中で20分間アニールしたウェハを上記と同じプロセスを用いてLDの素子化を行った。この素子も室温でCW発振を確認した。しきい電流、電圧は30 mA、5.7 Vであった。なお、アニール後この素子の水素濃度をSIMSで測定すると $2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが判明した。

## 【0049】

また実施例1と同様に活性層In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N:Si(2 nm)単層の活性層26を有する素子を作製したが、p型層成長時のキャリアガスが水素、窒素ともレーザー発振は得られなかった。

## 【0050】

図9に通電時間に対する閾値電流の変化を示す。本実施例で作製した素子は8000時間後のCW発振を確認したが、比較例で作製した水素濃度が $2 \times 10^{19}$

$\text{cm}^3$ の素子は通電後、10時間で劣化した。

#### 【0051】

図10に残留水素濃度に対するLD素子の寿命を示す。n型電極31はTi/Alのみで、p型電極32にはAu/Pd、Au/NiとAu/Ptの3種類を作製し比較した。評価が8000時間以上経過していないため、8000時間以上の寿命を示すLD素子も8000時間のところにプロットしている。また、LD素子の寿命に関しては、5000時間以上の寿命を持つものを良品と判断している。

#### 【0052】

p型電極がAu/Pdの場合は残留水素濃度が $1 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以下の素子で5000時間以上の寿命があるのに対し、p型電極がAu/Niの場合は残留水素濃度が $6 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下の素子で、またp型電極がAu/Ptの場合は残留水素濃度が $5 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 以下の素子で5000時間の寿命が得られることが判明した。

#### 【0053】

図11にp型層のMgの不純物量を変化させた場合の、LD素子の寿命を示す。なお、このLD素子のp型電極はすべて、Au/Pdである。Mg濃度が $2 \times 10^{19} \sim 2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 場合、残留水素濃度は $1 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であり、Mg濃度は $4 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{atoms/cm}^3$ 以下の場合、素子の寿命が5000時間以上であることが判明した。

#### 【0054】

##### (実施の形態4)

図12は実施の形態4のLD素子の断面図である。サファイア(0001面)基板上にハイドライドVPE法で $300 \mu\text{m}$ 厚のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜を成長させた後、研磨によりサファイア基板を除去したGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>Si(0001面)基板50上に、基板温度 $1100^\circ\text{C}$ でGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>Si層51を $0.8 \mu\text{m}$ 成長させ、Siドープ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ n型クラッド層52を $0.5 \mu\text{m}$ 、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>Si n型ガイド層53を $0.1 \mu\text{m}$ を成長させた。これまでのキャリアガスと有機金属のバブリングガスは水素である。

#### 【0055】

その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、成長温度を  $750^{\circ}\text{C}$  にして  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$  (4 nm) を成長後、 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Si}$  (2 nm) /  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$  (4 nm) の 3 周期の多重量子井戸構造の活性層 54 を成長させ、同温度で  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$  からなる蒸発防止層 55 を 10 nm を成長させる。

## 【0056】

次に、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスは窒素のままで、成長温度  $1050^{\circ}\text{C}$  で  $\text{GaN}:\text{Mg}$  からなる p 型ガイド層 56 を  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$  からなる p 型クラッド層 57 を  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $\text{GaN}:\text{Mg}$  からなる p 型コンタクト層 58 を  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  成長させた。この際の反応炉内のガス中における残留酸素分圧は  $0.6\text{ Torr}$  である。

## 【0057】

つぎに LD 作製のプロセスをおこなう。 $200\text{ }\mu\text{m}$  幅のストライプ状に  $\text{GaN}$  n 型コンタクト層が露出するまでエッチングを行い、p 型  $\text{GaN}$  層の表面には p 型電極 60 として  $\text{Au}/\text{Pd}$  を  $5\text{ }\mu\text{m}$  幅のストライプ状に、 $\text{GaN}:\text{Si}$  基板の裏面には n 型電極 61 として  $\text{Hf}/\text{Au}$  を形成する。

## 【0058】

この素子は、室温 CW 発振した。しきい電流、電圧は  $20\text{ mA}$ 、 $5.0\text{ V}$  であった。この素子を室温、駆動電流  $35\text{ mA}$  で通電試験を行った結果、通電開始後  $1000$  時間でしきい電流、電圧に変化は無かった。

## 【0059】

## 【発明の効果】

上記のように、活性層に  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ ) /  $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s-t}\text{Al}_t\text{N}$  ( $0 \leq s < 1$ 、 $0 \leq t < 1$ ) 多層構造活性層有する窒化物系化合物半導体発光素子で、p 型層中の残留水素濃度を  $1 \times 10^{19}\text{ atoms/cm}^3$  以下にすることで、長寿命の発光デバイスを作製することができた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の実施の形態 1 における LED 素子の断面図である。

【図 2】

本発明の実施の形態 1 における G a N : M g 層の残留水素量の深さ方向のプロファイルを示す図である。

【図 3】

本発明の実施の形態 1、比較例 1 ～ 3 のエージング時間に対する L E D の輝度を示す図である。

【図 4】

本発明の実施の形態 1、比較例 1 ～ 3 のエージング時間に対する L E D の輝度を示す図である。

【図 5】

本発明の実施の形態 1 における L E D 素子のエージング投入 1 0 0 0 時間後の輝度の残留水素依存性を示す図である。

【図 6】

本発明の実施の形態 2 における L E D 素子の断面図である。

【図 7】

本発明の実施の形態 2 と比較例における L E D 素子のエージング投入 1 0 0 0 時間後の輝度の活性層膜厚依存性を示す図である。

【図 8】

本発明の実施の形態 3 における L D 素子の断面図である。

【図 9】

本発明の実施の形態 3 と比較例のエージング時間に対する閾値電流を示す図である。

【図 1 0】

本発明の実施の形態 3 における L D 素子の寿命の残留水素依存性を示す図である。

【図 1 1】

本発明の実施の形態 3 における L D 素子の寿命の M g 濃度依存性を示す図である。

【図 1 2】

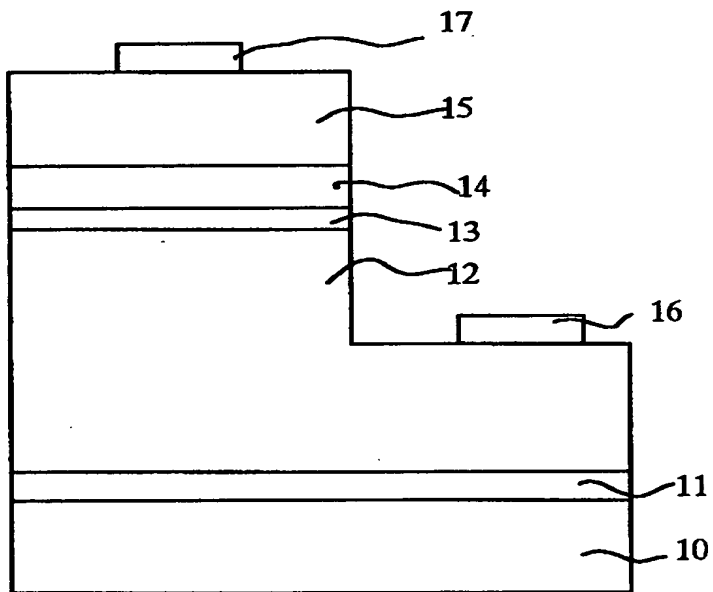
本発明の実施の形態 4 におけるレーザ素子の断面図である。

【符号の説明】

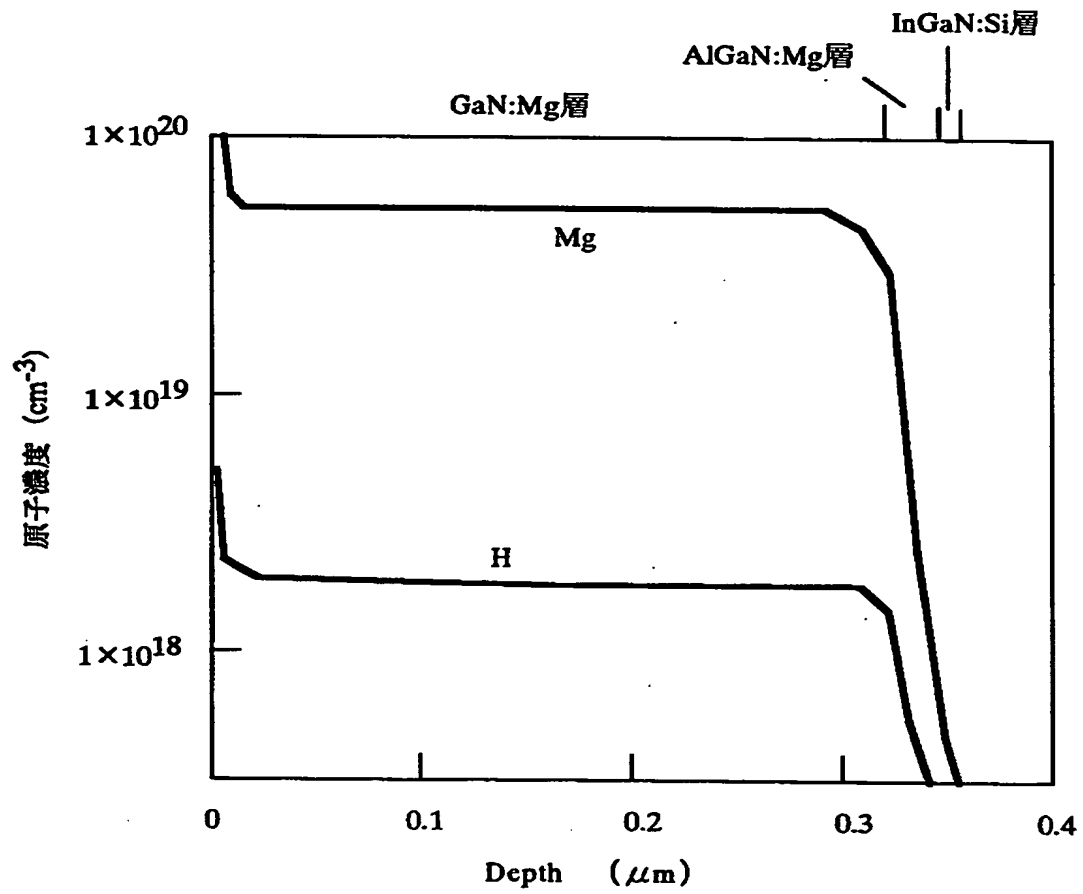
- 1 0、2 0    サファイア基板
- 1 1、2 1、    バッファ層
- 1 2、2 2    n型コンタクト層
- 1 3、2 6、4 2、5 4    活性層
- 1 4、2 7、4 3、5 5    蒸発防止層
- 1 5、3 0、4 4、5 8    p型コンタクト層
- 1 6、3 1、4 5、6 1    n型電極
- 1 7、3 2、4 6、6 0    p型電極
- 2 3    クラック防止層
- 2 4、5 2    n型クラッド層
- 2 5、5 3    n型ガイド層
- 2 8、5 6    p型ガイド層
- 2 9、5 7    p型クラッド層
- 4 0、5 0    GaN:Si 基板
- 4 1、5 1    GaN:Si 層

【書類名】 図面

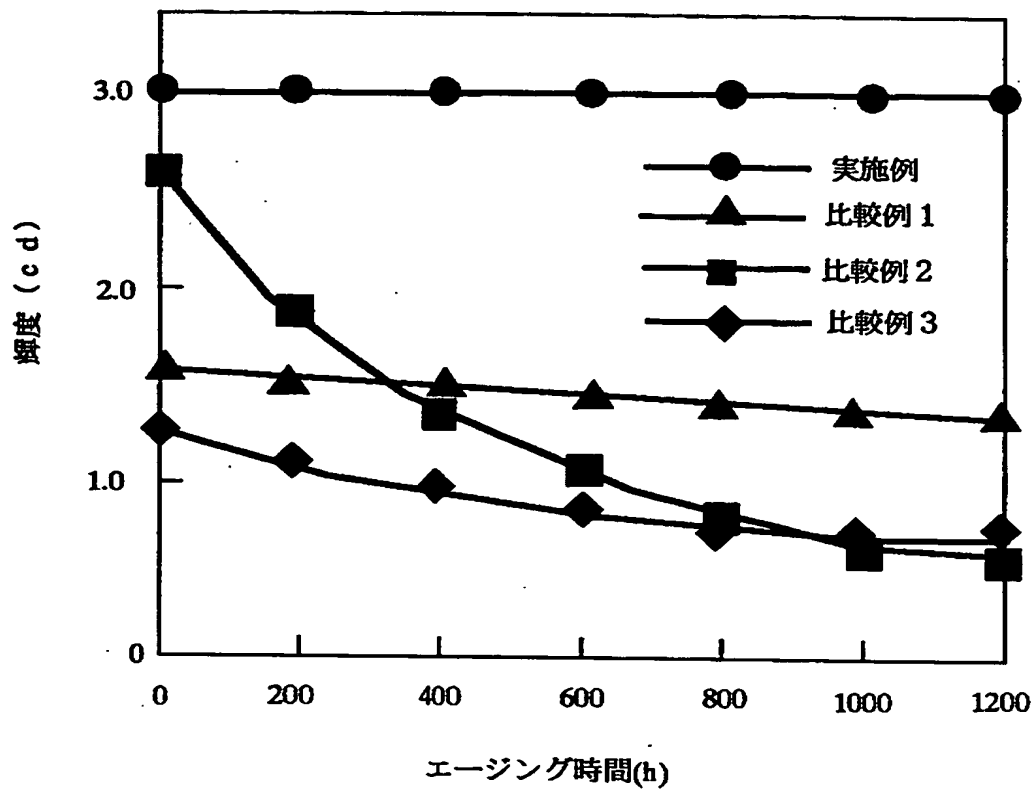
【図 1】



【図 2】

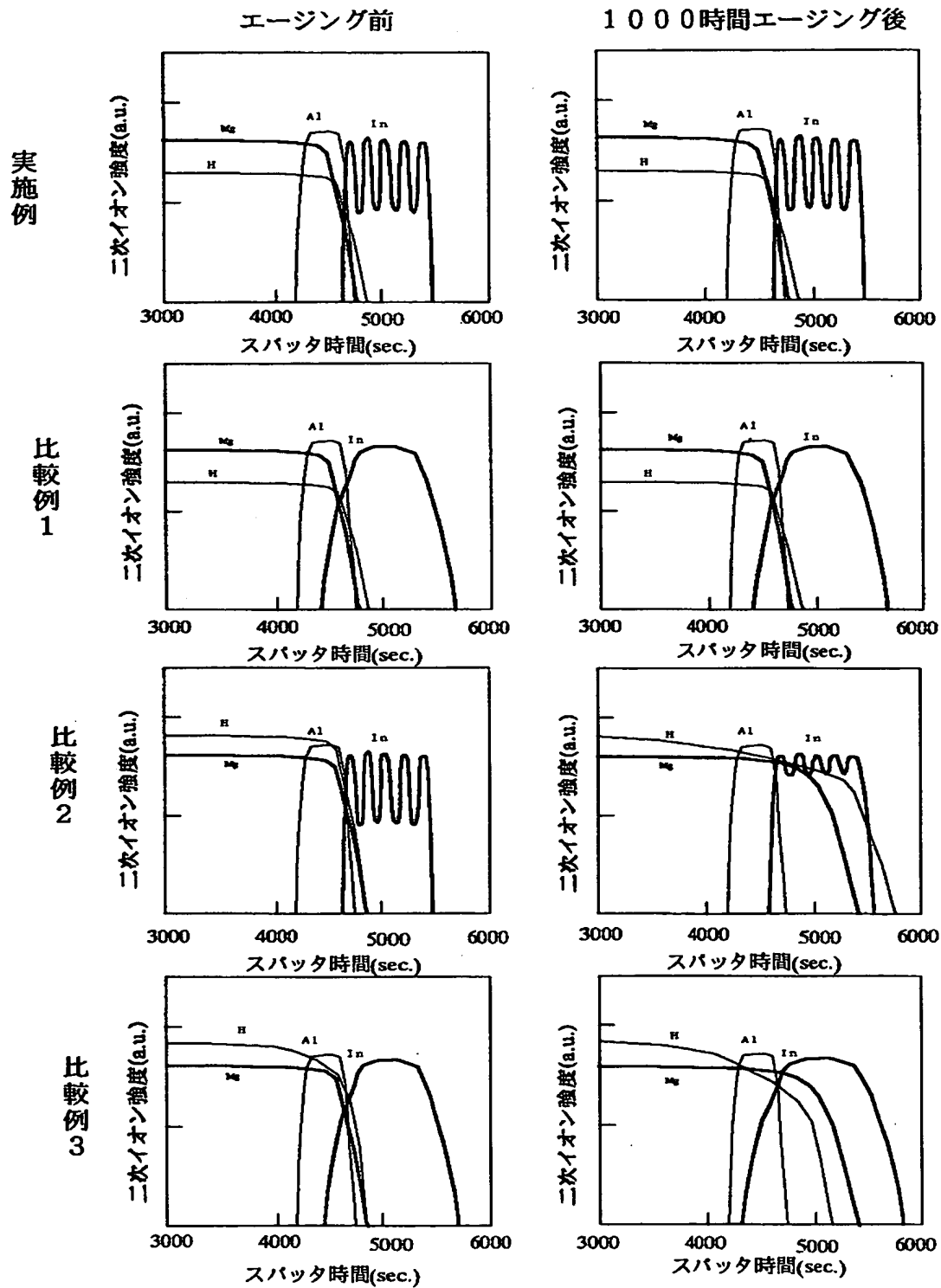


【図 3】

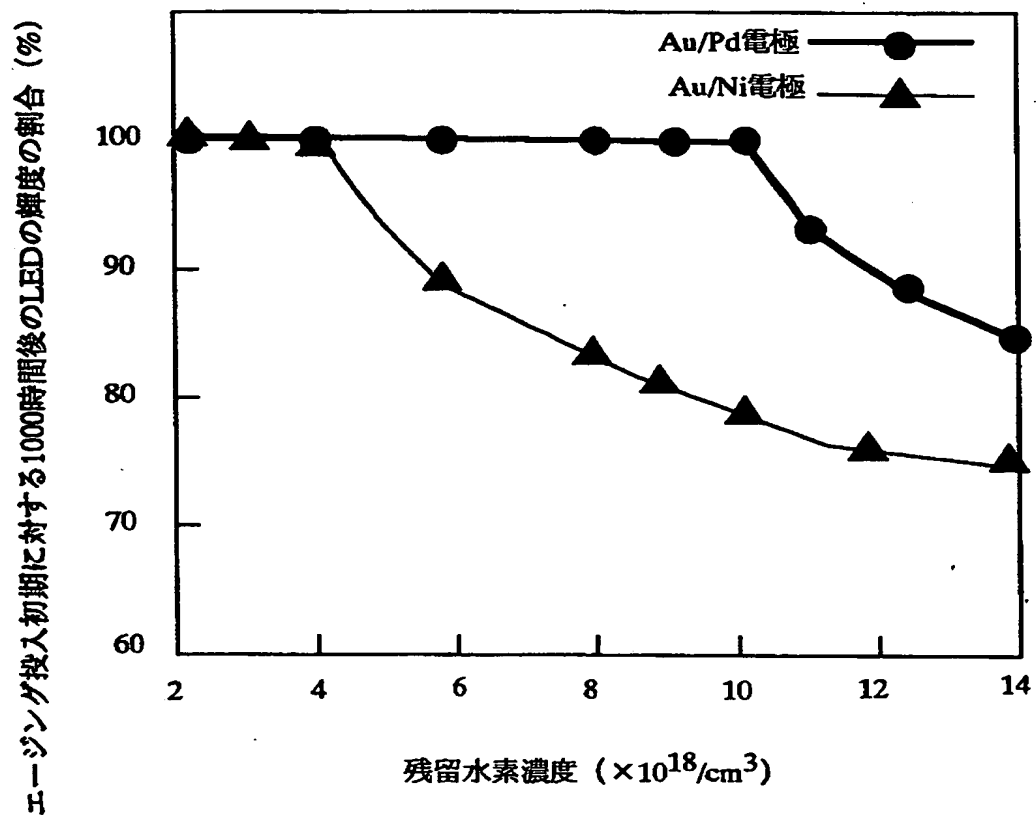




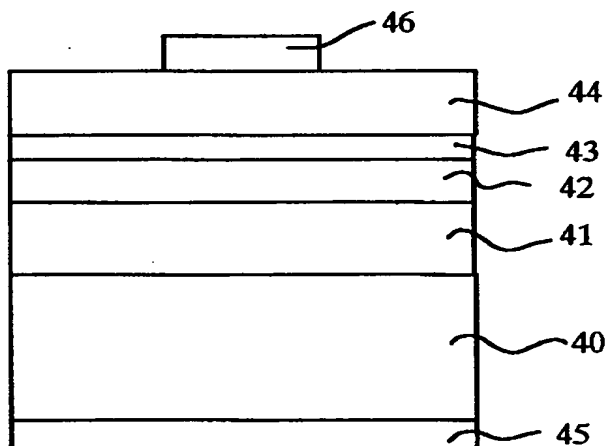
【図 4】



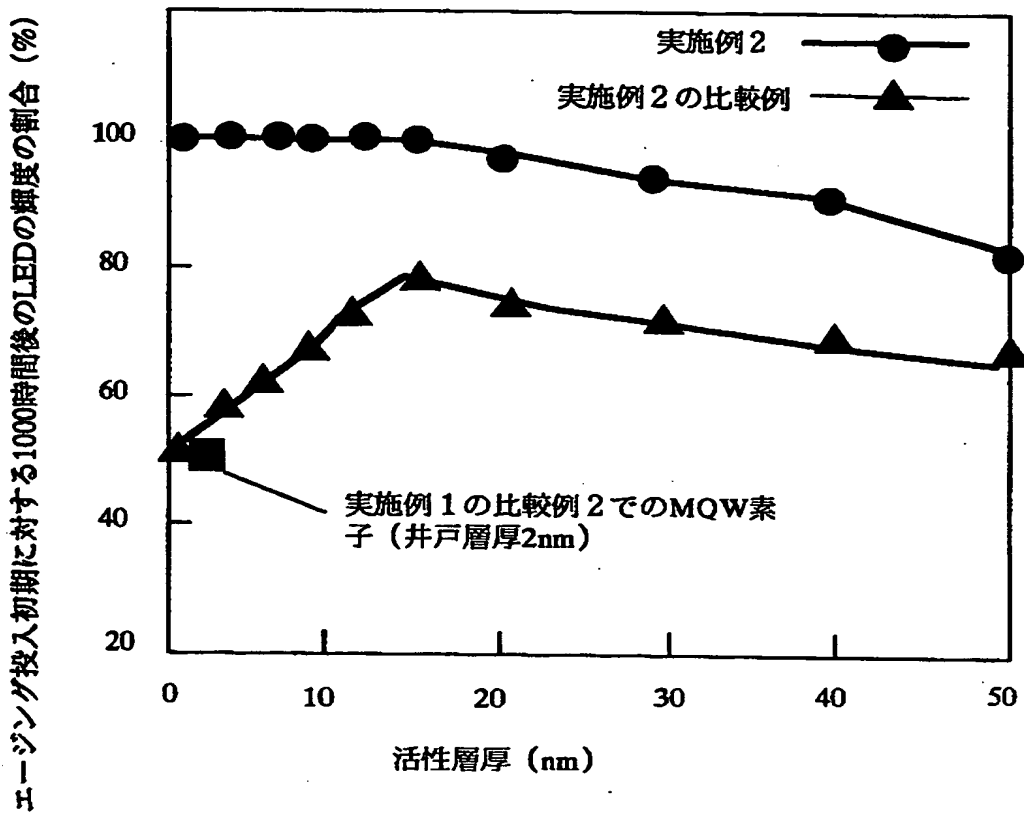
【図 5】



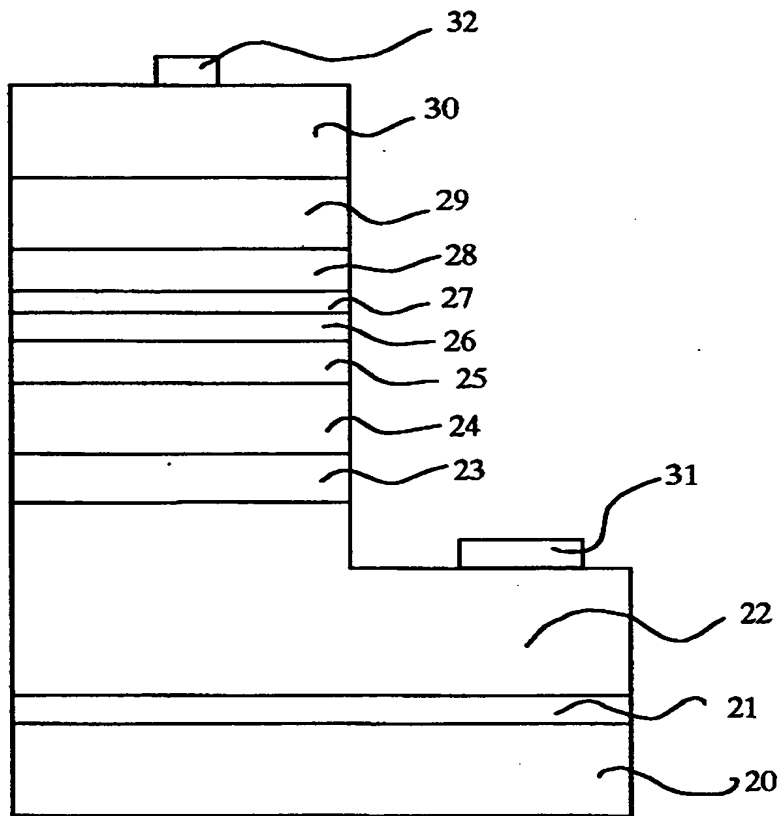
【図 6】



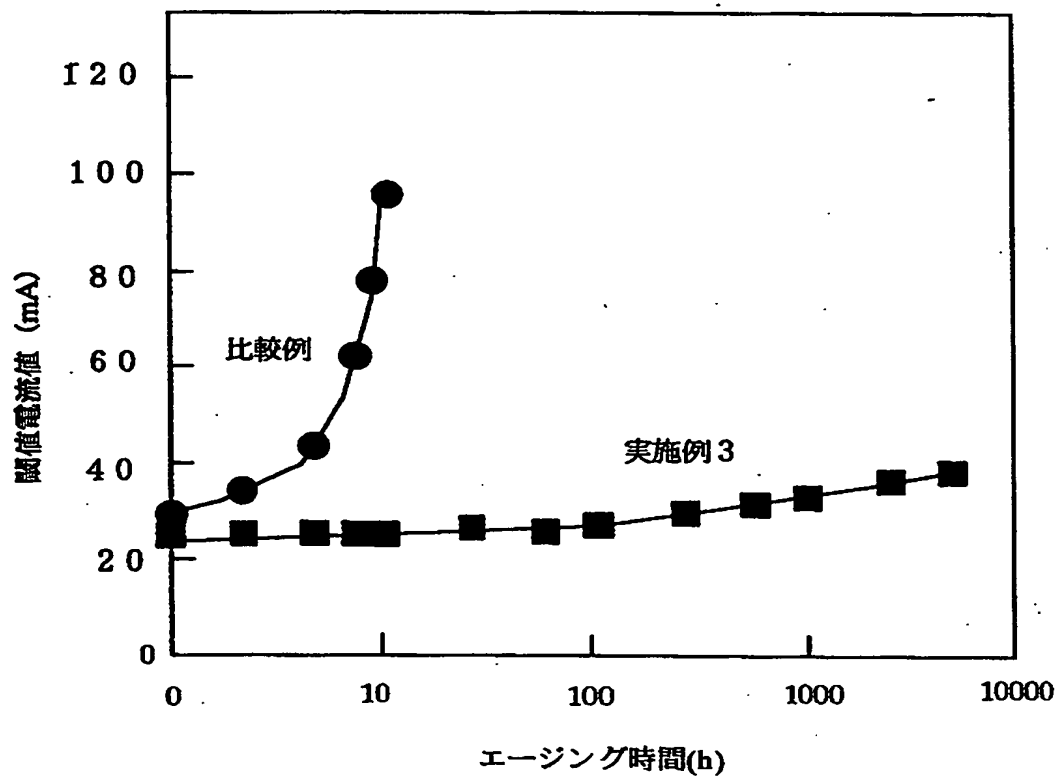
【図 7】



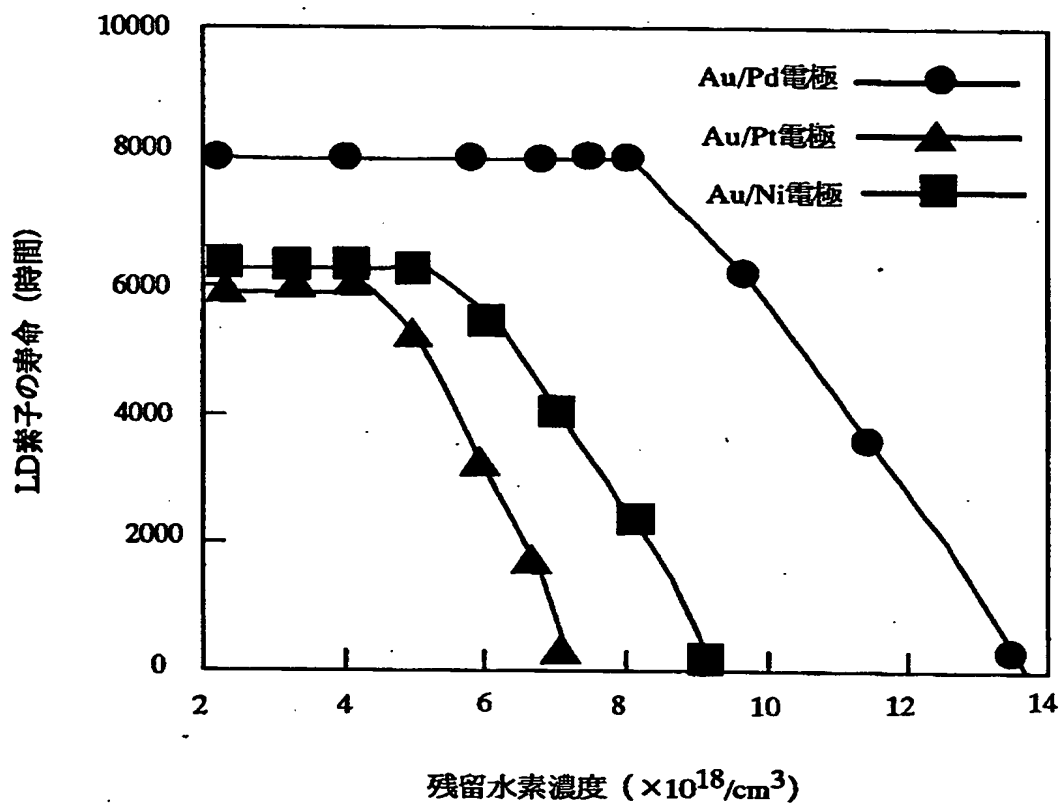
【図 8】



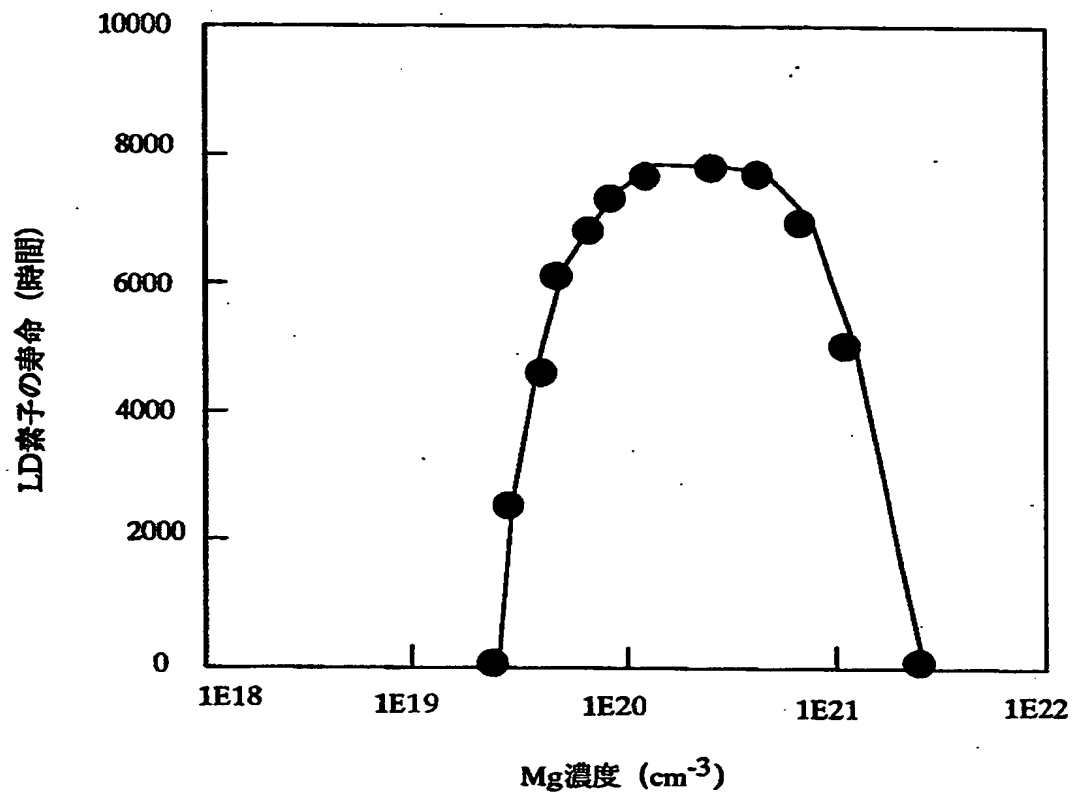
【図 9】



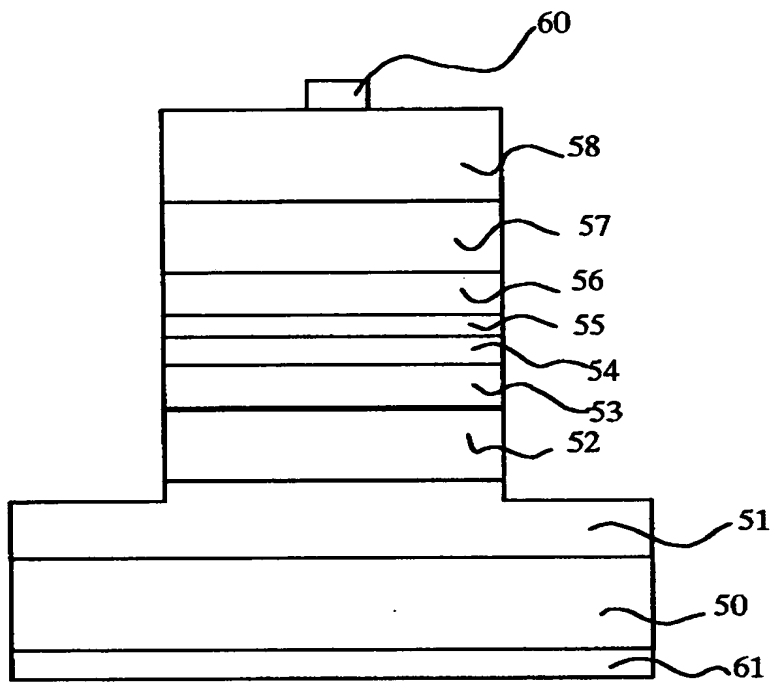
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のIII-V族窒化物系化合物半導体発光素子において、p型層中の残留水素はp型不純物の活性化を妨げるとともに通電中に徐々に拡散し、活性層を劣化させるため素子の寿命の低下を招いていた。

【解決手段】 従来のIII-V族窒化物系化合物半導体発光素子において、p型層中の残留水素はp型不純物の活性化を妨げるとともに通電中に徐々に拡散し、活性層を劣化させるため素子の寿命の低下を招いていた。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
氏 名 シャープ株式会社

(Translation)

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : February 10, 2000

Application Number : Patent Appln. No. 2000-032844

Applicant(s) : SHARP KABUSHIKI KAISHA

Wafer  
of the  
Patent  
Office

February 16, 2001

Kozo OIKAWA

Commissioner,  
Patent Office

Seal of  
Commissioner  
of  
the Patent  
Office

Appln. Cert. No.

Appln. Cert. Pat. 2001-3008364